

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-179947
(P2002-179947A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 C 3/06		C 0 9 C 3/06	2 C 0 0 5
B 4 1 J 29/00		B 4 1 M 3/14	2 C 0 6 1
B 4 1 M 3/14		5/00	E 2 H 0 0 5
5/00		B 4 2 D 15/10	5 0 1 P 2 H 0 8 6
B 4 2 D 15/10	5 0 1		5 3 1 B 2 H 1 1 3
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-376011 (P2000-376011)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000. 12. 11)

(71) 出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(71) 出願人 594166535

中塚 勝人
宮城県仙台市太白区茂庭台4丁目3番5の
1403

(72) 発明者 新子 貴史

東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日
鉄鉱業株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体、その製造方法および色材組成物

(57) 【要約】

【課題】 カラーインキ、インク、プラスチック・紙用カラーフィラー、カラートナー、インクジェットプリンター用カラーインク、偽造防止用インキ、インク、トナー等であって、印刷物、複写物、塗布物、内填物（フィラー）、とくに有価証券類、カード、身分証明書、本人証明用、公文書等の偽造防止が必要な偽造防止対象物に用いる粉体、その製造方法および色材組成物を提供する。

【解決手段】 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有する粉体である。この粉体は、上記分光光度特性となるように基体粒子上に複数の被覆膜を設けることにより製造することができる。この粉体を含有する色材組成物は、偽造防止効果を持つ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有する粉体。

【請求項2】 基体粒子上に複数の被覆膜を有する多層膜被覆粉体であることを特徴とする請求項1記載の粉体。

【請求項3】 前記被覆膜が無機物であることを特徴とする請求項2に記載の粉体。

【請求項4】 耐候性を有することを特徴とする請求項3に記載の粉体。

【請求項5】 前記分光光度特性において、可視光領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有することを特徴とする請求項1に記載の粉体。

【請求項6】 前記基体粒子が磁性体であることを特徴とする請求項2または5記載の粉体。

【請求項7】 白色であることを特徴とする請求項1記載の粉体。

【請求項8】 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性となるように、基体粒子上に、複数の被覆膜を設けることを特徴とする粉体の製造方法。

【請求項9】 前記被覆膜が無機物とすることを特徴とする請求項8に記載の粉体の製造方法。

【請求項10】 前記分光光度特性が、可視光領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有するようにすることを特徴とする請求項8に記載の粉体の製造方法。

【請求項11】 前記基体粒子を磁性体とすることを特徴とする請求項8または10に記載の粉体の製造方法。

【請求項12】 白色にすることを特徴とする請求項8に記載の粉体の製造方法。

【請求項13】 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有する粉体を含有する色材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉体、その製造方法および色材組成物に関し、詳細には、カラーインキ、インク、プラスチック・紙用カラーフィラー、カラートナー、インクジェットプリンター用カラーインク、偽造防止用インキ、インク、トナー等であって、印刷物、複写物、塗布物、内填物（フィラー）、とくに有価証券類、カード、身分証明書、本人証明用、公文書等の偽造防止が必要な偽造防止対象物に用いる粉体、その製造方法および色材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、経済、流通、市場の価値水準の指標やその円滑化を行うため、通貨紙幣をはじめ、その他商品券、ギフト券、イベントチケット並びに有価証券等が印刷物の形態で使用されている。これらの印刷物は、

通常、紙片等に、その特徴を示す事項が、記載、印刷等によって付与されたものであり、軽量かつ小型で、携行、保管、使用にも便利である。しかし紙片などの一般人にとっても身近な素材を使用するため、不正に複写、偽造されることがあった。

【0003】このような偽造防止を目的として、旧来より、発行者が所持する印の印影、署名による筆跡、すかし絵等を用いてその識別手段としていた。しかしこれらの識別手段は、特殊技能を持つ者や、近年発達した複写・印刷技術等によって、容易に模造されてしまう。現在も依然として使用されているが、実質的な信用度は低くなりつつある。また、近年ではバーコード標識等も使用されている。しかしこのバーコード標識は、画線からなる無機的な模様図となるため、その有価証券が有する優美なイメージを損なったり、またさらに発達した画像解析・複写・印刷技術等によって容易に模造されてしまう欠点もある。

【0004】また、該有価証券を磁気カードや磁性インキを用いて印刷した印刷物とし、その磁気を識別する方法が採られている。しかしながらこれらの磁気カードや磁性インキを用いた印刷物は、磁性粉体が一般的に持つ黒色または黒褐色の色調により、美観を損ねたり、磁気識別機能の使用が容易に判ってしまうため容易に偽造されるという問題もあった。さらに、印刷インキに蛍光物質を含ませその印刷物の可視蛍光色を識別する方法も採られている。しかしながらこの可視蛍光色を識別する方法は、通常、蛍光発色灯により照射しその発色を肉眼により識別するものであり、厳密な真偽判別には不適である。

【0005】一方、粉体を種々の用途に使用するために、その粉体を別の物質で被覆する技術が知られている。種々の技術分野における進歩に伴い、特異な性質を備えた粉体を求める要望が増しており、本来の粉体だけが備える性質の外に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体が求められている。例えば、本発明者らは、先に粉体の表面に、均一な0.01～20 μ mの厚みの、前記粉体を構成する金属とは異種の金属を成分とする金属酸化物膜を有する粉体を発明した（特開平6-228604号公報）。この粉体において、前記の金属酸化物膜を複数層設ける場合には、前記膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができるものであって、例えば粉体粒子の表面に、屈折率の異なる被覆膜を、光の4分の1波長に相当する厚さずつ設けるようにすると、光は全て反射される。この手段を鉄、コバルト、ニッケルなどの金属粉末或いは金属の合金粉末、或いは窒化鉄の粉末などの磁性体を芯の粒子とするものに適用すると、光を全反射して白色に輝く磁性トナー用磁性粉体を製造することができる。

【0006】さらに、その粉体の上に着色層を設け、その上に樹脂層を設ければ、カラー磁性トナーを製造する

ことができる。また、本発明者らは、前記の粉体をさらに改良し、金属酸化物膜単独ではなく、金属酸化物膜と金属膜とを交互に複数層有するようにした粉体も発明しており（特開平 7-90310 号公報）、これはカラー磁性トナー等として優れた性質を有するものである。これらの粉体を製造するには、粉体粒子の上に均一な厚さの金属酸化物膜を複数層設けることが必要であって、そのためには金属塩水溶液から金属酸化物又はその前駆体である金属化合物を沈殿させることが難しいので、本発明者らは、金属アルコキシド溶液中に前記の粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより、前記粉体上に金属酸化物膜を生成させる方法を開発し、この方法によって薄くてかつ均一な厚さの金属酸化物膜を形成することができるようになり、特に多層の金属酸化物膜を形成することが可能になった。

【0007】この方法は、具体的には、金属アルコキシド溶液中に粉体、特に金属又は金属化合物粉体を分散し、該金属アルコキシドを加水分解することにより該粉体の表面において金属酸化物を生成させて、その表面の上に該金属酸化物膜を形成させ、その工程を繰り返すことで多層の金属酸化物膜を得ている。そして、その多層の金属酸化物膜について、その種類を変えることにより、その粉体の反射率を変更することができる。その上下の金属酸化物膜の組合せをその反射率が最大になるように選択すると、白色度の高い粉体を得ることができることがわかっている。さらに、本発明者らは、国際公開 WO 96/28269 号公報にて、基体粒子の表面に光を透過できる透明膜からなる多層被覆膜を設け、該多層被覆膜の光干渉作用により粉体を着色する技術を開示した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、ある粉体が本来備える性質の外に別の性質を合わせ持ち、複合した機能を有する粉体を得る技術が、上記のように達成されているが、本発明は、更に新しい機能を有する粉体を得ることを目的とするものである。詳細には、本発明は、カラーインキ、インク、プラスチック・紙用カラーフィラー、カラートナー、インクジェットプリンター用カラーインク、偽造防止用インキ、インク、トナー等であって、印刷物、複写物、塗布物、内填物（フィラー）、とくに有価証券類、カード、身分証明書、本人証明用、公文書等の偽造防止が必要な偽造防止対象物に用いる粉体、その製造方法および色材組成物を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、以下の構成を採ることにより、上記課題の解決に成功したものである。

(1) 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有する粉体。

(2) 基体粒子上に複数の被覆膜を有する多層膜被覆粉体であることを特徴とする前記(1)の粉体。

(3) 前記被覆膜が無機物であることを特徴とする前記(2)の粉体。

(4) 耐候性を有することを特徴とする前記(3)の粉体。

(5) 前記分光光度特性において、可視光領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有することを特徴とする前記(1)の粉体。

10 (6) 前記基体粒子が磁性体であることを特徴とする前記(2)または(5)の粉体。

(7) 白色であることを特徴とする前記(1)の粉体。

【0010】(8) 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性となるように、基体粒子上に、複数の被覆膜を設けることを特徴とする粉体の製造方法。

(9) 前記被覆膜を無機物とすることを特徴とする前記(8)の粉体の製造方法。

20 (10) 前記分光光度特性が、可視光領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有するようにすることを特徴とする前記(8)の粉体の製造方法。

(11) 前記基体粒子を磁性体とすることを特徴とする前記(8)または(10)の粉体の製造方法。

(12) 白色にすることを特徴とする前記(8)に記載の粉体の製造方法。

(13) 紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有する粉体を含む色材組成物。

30 【0011】本発明の粉体は、基体粒子として暗色の粉体とくに磁性粉体等を用いた場合でも、その表面に、多層膜を形成する際に、膜材質の選定および多層膜それぞれの膜厚を設計を行うことにより、特定の波長域吸収、透過の特徴的な波形を有する粉体とすることができる。また、基体粒子及び各被覆膜として無機物を熱処理したものとした場合、耐光性、耐候性、耐薬品性があり、紙等基材の劣化に伴う変色もなく長期間の保存可能である。なお、特開平 11-236514 号公報には、赤外線吸収して偽造防止の目的に使用できる物質はある近赤外線透過性暗色アゾ系顔料組成物が記載されているが、暗い色であり、また、有機物である顔料からなるものであり、耐候性も十分でない。

【0012】

40 【発明の実施の形態】以下に、本発明の粉体、その製造方法および色材組成物について詳細に説明する。本発明の粉体は、紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有するものであれば、特に限定されないが、該反射ピークまたは透過吸収ボトムは、近紫外域にあることが好ましい。また、透過吸収ボトムとは、本発明において、透過ボトムおよび吸収ボトムを総称したものである。透過ボトムとは、

ある物質に対して、特定の波長の光が透過して反射率が減少することにより発現するものであり、また、吸収ボトムとは、ある物質に対して、特定の波長の光が吸収されて反射率が減少することにより発現するものである。

【0013】また、本発明の粉体は、紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有するものであれば、特に限定されないが、該分光光度特性となるように、基体粒子上に、複数の被覆膜を設けることにより製造することができる。この際に用いる基体粒子としては、特に限定されないが、金属、金属化合物、有機物、無機物など広範な物質を用いることができる。金属としては、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム等、どのような金属でもよいが、その磁性を利用するものにおいては、鉄等磁性を帯びるものが好ましい。これらの金属は合金でも良く、前記の磁性を有するものであるときには、強磁性合金を使用することが好ましい。また、金属化合物としては、その代表的なものとして前記した金属の酸化物が挙げられるが、例えば、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素等の外、カルシウム、マグネシウム、バリウム等の酸化物、あるいはこれらの複合酸化物でも良い。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては、金属窒化物、金属炭化物等を挙げることができ、具体的には鉄窒化物等が好ましい。

【0014】また、有機物としては樹脂粒子が好ましく、その具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合または共重合により得られる球状または破砕の粒子などが挙げられる。特に好ましい樹脂粒子はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粒子である。更に、無機物としてはシラスパルーン（中空ケイ酸粒子）などの無機中空粒子、微小炭素中空球（クレカスフェア）、電融アルミナパブル、アエロジル、ホワイトカーボン、シリカ微小中空球、炭酸カルシウム微小中空球、炭酸カルシウム、パーライト、タルク、ベントナイト、カオリン等を用いることができる。

【0015】しかしながら、本発明の粉体に、耐候性、耐光性、耐薬品性等を持たせるためには、無機物であることが好ましい。本発明の粉体を白色のものとする場合には、その基体粒子も白色のものであることが好ましい。本発明の粉体を白色のものとする場合に、磁性粉等の暗色のものを用いると所望の白色が得られないことがある。本発明の粉体を、後述の多層膜の光干渉作用により、白色以外の特定の色を有するものとする場合には、その基体粒子の色は特に限定されず、磁性粉等の暗色のものを制限無く用いることができる。基体粒子として、

磁性粉を用いた場合には、その特異的な分光光度特性に加え、その磁性が真偽判別の補助的機能を担う。

【0016】基体粒子の形状としては、球体、亜球状態、正多面体等の等方体、直方体、回転楕円体、菱面体、板状体、針状体（円柱、角柱）などの多面体、さらに粉砕物のような全く不定形な粉体も使用可能である。

【0017】本発明の粉体が基体粒子上に有する被覆膜としては、その分光光度特性を、紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有するものとするものであれば、特に限定されず、無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから任意に選択することができる。被覆膜を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として例えば鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの酸化物、あるいはこれらの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としてはフッ化マグネシウム、鉄窒化物などの金属窒化物、金属炭化物などが挙げられる。被覆膜を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄などが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

【0018】被覆膜を構成する有機物としては、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、樹脂ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。しかしながら、本発明の粉体に、耐候性、耐光性、耐薬品性等を持たせるためには、上記被覆膜は無機物であることが好ましい。

【0019】前記各被覆膜の形成方法としては、その形成する物質に応じて次のような方法を挙げることができるが、その外の方法を使用することもできる。

(1) 有機物膜（樹脂膜）を形成する場合 a. 液相中での重合法核となる粒子を分散させて乳化重合させることにより、その粒子の上に樹脂膜を形成させる方法などが使用できる。 b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

(2) 無機金属化合物膜を形成する場合 a. 液相中での固相析出法核となる粒子を金属アルコキシド溶液中に分散し、金属アルコキシドを加水分解することにより、その粒子の上に金属酸化物膜を形成する方法が好ましく、緻密な金属酸化物膜を形成することができる。また、金属塩水溶液の反応により粒子の上に金属酸化物膜等を形成することができる。

b. 気相中での製膜法（CVD）（PVD）

【0020】(3) 金属膜あるいは合金膜を形成する場

合 a. 液相中での金属塩の還元法金属塩水溶液中で金属塩を還元して金属を析出させて金属膜を形成する、いわゆる化学メッキ法が使用される。

b. 気相中での製膜法 (CVD) (PVD)

金属の真空蒸着などにより、粒子の表面に金属膜を形成することができる。

【0021】本発明の粉体を、多層膜の光干渉作用により、白色以外の特定の色を有するものとする場合には、屈折率が互いに異なる複数の被覆膜を用い、各被覆膜の屈折率および膜厚を適宜選択して被覆することにより、紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトム以外にも、可視光域に特異的な干渉反射ピークもしくは干渉透過吸収ボトムを発現させ干渉色により着色させることができる。この場合、複数の被覆膜を構成する各単位被覆膜は、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過吸収ボトムを有するように各単位被覆膜の膜厚を設定したものである。さらに好ましくは、各単位被覆膜の膜厚の設定は、下記式 (1)

$$【0022】 n \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

【0023】〔但し、Nは複素屈折率、dは基本膜厚、mは整数（自然数）、 λ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過吸収ボトムの波長を表す〕を満たすものである。

【0024】例えば、基体粒子の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、前記式 (1) を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 n と可視光の波長の 4 分の 1 の整数 m 倍に相当する厚さ d を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 λ の光（フレネルの干渉反射を利用したもの）が反射または透過吸収される。

【0025】この作用を利用して、基体粒子の表面に目標とする可視光並びに可視光域以外の波長に対し前記式 (1) を満たすような膜の厚みと屈折率を有する膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる膜を被覆することを 1 度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域並びに非可視光域以外に特有の反射あるいは透過吸収波長幅をする膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず基体粒子自体の屈折率が高いときには第 1 層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第 1 層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

【0026】膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の膜厚を設計する。例えば、図 4 に示すように、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となるが、図 5 に示すように各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体とすることができ、しかも可視光域以外にも特異的な干渉反射ピークが現われることとなる。

【0027】ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子の形状が平行平板状である場合には、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は上記式 (1) の n を次の下記式 (2) の N に置き換えた条件で設計する。特に、粉体の形状が平行平板状である場合でも金属膜が含まれる場合には、式 (2) の金属の屈折率 N に減衰係数 κ が含まれる。なお、透明酸化物（誘電体）の場合には κ は非常に小さく無視できる。

【0028】

$$N = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

【0029】この減衰係数 κ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

【0030】これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。さらに、例えば、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや透過吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

【0031】球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も図 5 のように単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。特に基体粒子表面への被覆膜形成の場合、基体粒子表面とすべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。さらに、基体粒子表面にある被覆膜のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークや透過吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出さねばならない。不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。

上記の多層膜を構成する各単位被覆膜のピーク位置は各

層の膜厚により調整することができ、膜厚は溶液組成および反応時間および原料の添加回数により調整することができ、所望の色に着色することができる。以上のように、反射ピークや透過吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、単色の粉体を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各単位被覆膜の膜厚を制御することにより多層膜干涉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉体を所望の色に鮮やかに着色することができる。

【0032】次に一例として、高屈折率の金属酸化物と低屈折率の金属酸化物の交互多層膜を形成する方法について具体的に説明する。まず、チタンあるいはジルコニウムなどのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に基体粒子を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、基体粒子表面に高屈折率膜として酸化チタン膜あるいは酸化ジルコニウム膜を形成する。その後、この粉体を固液分離し、乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては、真空加熱乾燥、真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、雰囲気調整しながら不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。熱処理は、酸化しない皮膜組成物は空気中で、酸化しやすい皮膜組成物は不活性雰囲気中で、150～1100℃（基体粒子が無機粉体の場合）または150～500℃（基体粒子が無機粉体以外の場合）で1分～3時間熱処理する。続いて、ケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの、酸化物になったときに低屈折率となる金属アルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の高屈折率膜を形成した粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、基体粒子表面に低屈折率膜として酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムの膜を形成する。その後、粉体を固液分離し、真空乾燥後、前記と同様に熱処理を施す。この操作により、基体粒子の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体を得られる。

【0033】紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有し、かつ白色の粉体を得る第1の方法としては、基体粒子として、酸化チタンやガラスビーズ等の図1の①の破線に示すような分光光度特性を有する白色粉体を用い、その基体粒子の上に白色の散乱を打ち消す被覆膜を設け、図1の②の実線に示すような、紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有するものとすることができる。

【0034】紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有し、かつ

白色の粉体を得る第2の方法としては、基体粒子として、第1の方法と同様に、酸化チタンやガラスビーズ等の白色粉体を用い、その基体粒子の上に可視光を吸収するような着色物質を含んだ着色膜を設け、粉体の反射強度を全波長領域にわたり低いものとした後、光干渉膜を設けて可視光波長全領域の反射強度を高くすることによって、目的の性質の粉体を得ることができる。この第2の方法を、図2を用いて詳細に説明する。図2の①の破線に示すような分光光度特性を有する基体粒子の上に、可視光を吸収するような着色物質を含んだ着色膜を設けると、図2の②の破線に示すような分光光度特性を有する粉体を得られる。この着色膜を設けた粉体は基体粒子に比べ、全体的に反射率が低いため灰色である。この着色膜を設けた粉体上に、近紫外領域部の反射強度は低く維持しながら可視光波長全領域の反射強度を高くするように光干渉膜を設けると、図2の③の実線に示すような分光光度特性を有する粉体を得ることができる。

【0035】着色膜に含まれる着色物質としては、可視光を吸収するものであれば特に限定されないが、をCoやFeの化合物を膜成分原料に添加し、製膜後、熱処理することにより生成される酸化物または複合酸化物等が挙げられる。この着色物質は、上記(2)式の κ の値を高くするものである。

【0036】次に上記のようにして得られた本発明の粉体を含有する色材組成物について説明する。本発明の粉体を含有する色材組成物を調製する場合の(1)インキあるいは塗料様組成物(流体)および(2)トナー、乾式インキ様組成物(粉体)のそれぞれについて説明する。

(1) 本発明においてインキあるいは塗料様組成物(流体)の媒質(ビヒクル)としては、カラー印刷用、カラー磁気印刷用、カラー磁気塗料用に用いられる、従来公知のワニスを用いることができ、例えば液状ポリマー、有機溶媒に溶解したポリマーやモノマーなどを粉体の種類やインキの適用方法、用途に応じて適宜に選択して使用することができる。

【0037】上記液状ポリマーとしては、ポリペンタジエン、ポリブタジエン等のジエン類、ポリエチレングリコール類、ポリアミド類、ポリプロピレン類、ワックス類あるいはこれらの共重合体編成体等を挙げることができる。有機溶媒に溶解するポリマーとしては、オレフィン系ポリマー類、オリゴエステルアクリレート等のアクリル系樹脂類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリイソシアネート類、アミノ樹脂類、キシレン樹脂類、ケトン樹脂類、ジエン系樹脂類、ロジン変性フェノール樹脂、ジエン系ゴム類、クロロブレン樹脂類、ワックス類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げることができる。有機溶媒に溶解するモノマーとしては、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレンなどを挙げることができる。有機溶媒としては、エタノール、イソプロ

パノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロシン、ベンジン炭化水素類、エステル類、エーテル類あるいはこれらの変性体や共重合体などを挙げることができる。

【0038】(2) トナー、乾式インキ、乾式塗料様組成物(粉体)は、上記粉体を、樹脂とあるいは必要に応じて調色材とを、スクリー型押出機、ロールミル、ニーダなどで直接混練し、ハンマミル、カッターミルで粗粉碎したあと、ジェットミルなどで微粉碎し、エルボージェットなどで必要な粒度に分級することにより粉体状色材組成物を得ることができる。また、乳化重合法や懸濁重合法などの重合法を用いて、上記記粉体を粉体状色材組成物とすることもできる。明度を上げるための調色材としては、顔料(展色材)である、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化珪素、酸化アンチモン、酸化鉛等あるいはこれらの複合酸化物類、また炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩、あるいは硫酸バリウム、硫酸カルシウムのような硫酸塩類、硫酸亜鉛のような硫化物あるいは前記酸化物や炭酸塩および硫酸塩を焼結した複合酸化物、複合含水酸化物類が挙げられる。

【0039】この粉体状色材組成物の場合、(a) 上記粉砕法で製造する場合の樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、ケイ素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

(b) 重合法の場合、エステル、ウレタン、酢酸ビニル、有機ケイ素、アクリル酸、メタアクリル酸、スチレン、エチレン、ブタジエン、プロピレン等のうち1種あるいは複数の混合物から重合を開始させ、重合体あるいはこれらの共重合体などが形成される。

【0040】本発明の色材組成物は上記のように、

(1) インキあるいは塗料様組成物(流体)および

(2) トナー、乾式インキ様組成物(粉体)の形をと

る。また、流体状の場合には、インキ、塗料等であり、前記調色材、乾燥の遅い樹脂には固化促進剤、粘度を上げるために増粘剤、粘性を下げるための流動化剤、粒子同志の分散のために分散剤などの成分を含ませることができる。一方、粉体の場合には、(a) 粉砕法で粉体を製造する場合には、前記調色材、乾燥の遅い樹脂には固化促進剤、混練の際の粘性を下げるためには流動化剤、粒子同志の分散のために分散剤、紙等への定着のための電荷調整剤、ワックスなどの成分を含ませることができる。

(b) 重合法を用いる場合には、前記調色材、重合開始剤、重合促進剤、粘度を上げるために増粘剤、粒子同

志の分散のためには分散剤、紙等への定着のための電荷調整剤、ワックスなどの成分を含ませることができる。本発明の色材組成物中の膜被覆粉体は、単一の粉体ないしは分光特性の異なる複数の粉体の組み合わせにより、湿式および乾式カラー印刷や湿式および乾式カラー磁気印刷に適用できるほか、蛍光発色および磁気、さらに電気(電場の変化)の6種の組合せの識別機能を持ち、印刷物の偽造防止用カラー磁性インキなどより高いセキュリティ機能を付与することができる。

【0041】前記本発明の色材組成物をインキあるいは塗料様組成物またはトナー、乾式インキ様組成物、乾式塗料組成物として、基材に印刷、溶融転写または被塗装体に塗布する場合、色材組成物中の膜被覆粉体と樹脂の含有量の関係は、体積比で1:0.5~1:15である。媒質の含有量が少な過ぎると塗布した膜が被塗装体に固着しない。また、多過ぎると顔料の色が薄くなりすぎ良いインキまたは塗料といえない。また、インキあるいは塗料組成物中の色材および樹脂を合わせた量と溶剤の量との関係は、体積比で1:0.5~1:10であり、溶剤の量が少な過ぎると塗料の粘度が高く、均一に塗布できない。また、溶剤の量が多過ぎると塗膜の乾燥に時間を要し塗布作業の能率が極端に低下する。

【0042】また、基材に印刷、溶融転写または被塗装体に塗料を塗布した際の塗膜の色の濃度は、被塗装体の単位面積当たりに載った顔料の量によって決まる。塗料が乾燥した後の被塗装体上の本発明の色材膜被覆粉体の量は、均一に塗布した場合の面積密度で1平方メートルあたり0.1~300gであり、好ましくは0.1~100gであれば良好な塗装色が得られる。面積密度が前記の値より小さければ被塗装体の地の色が現れ、前記の値より大きくても塗装色の色濃度は変わらないので不経済である。すなわち、ある厚さ以上に顔料を被塗装体上に載せても、塗膜の下側の顔料にまでは光りが届かない。かかる厚さ以上に塗膜を厚くすることは、塗料の隠蔽力を越えた厚さであるので塗装の効果がなく不経済である。ただし、塗膜の磨耗を考慮し、塗膜の厚さが摩り減るため厚塗りする場合はこの限りではない。

【0043】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

【実施例1】(鉄粉を用いた赤紫粉体)

(第1層シリカ膜の製膜) セパラブルフラスコ中で20gの粒状カーボニル鉄粉(平均粒径1.8 μ m)を、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート(TEOS)6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄

後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分間熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉A₁を得た。

【0044】(第2層チタニア膜の製膜)セパラブルガラスコ中で、シリカ被覆鉄粉A₁の20gを、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分間熱処理し、冷却後酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉A₂を得た。この酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉A₂は、451nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、シアン色であった。

【0045】(第3層シリカ膜の製膜)20gの酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉A₂を、エタノール196g、純水10g、アンモニア10gを混合したエタノール混合溶液に超音波分散機で5分間分散した後、攪拌機で攪拌しながらテトラオルソシリケート(TEOS)6gを添加し、5時間反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分なアルコールでデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、真空乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分間熱処理し、冷却後シリカ被覆鉄粉A₃を得た。

【0046】(第4層チタニア膜の製膜)セパラブルガラスコ中で、シリカ被覆鉄粉A₃の20gを、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分間熱処理し、冷却後、酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉A₄を得た。この酸化チタン/酸化ケイ素コート鉄粉A₄は、450nmに分光反射曲線のピークを有し、緑色であった。

【0047】(第5層チタニア膜の製膜)セパラブルガラスコ中で、シリカ被覆鉄粉A₄の20gを、あらかじめ198.3gのエタノールに22gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、4時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、固液分離し、真空乾燥機で

110℃、3時間乾燥し、乾燥後回転式チューブ炉で650℃で30分間熱処理し、冷却後粉体Aを得た。この粉体Aは、図3に示すように、450nm、660nmおよび1200nmに分光反射曲線のピークを有し、さらに355nm、556nmと902nmに吸収ボトムを有し、赤紫色であった。

【0048】(偽造防止判別物の製造方法)15gの粉体Aを、ポリメタアクリルアミン10ml/リットルの水溶液に分散後練り込み、インキ様組成物LAとした。理想科学製PG10を用いて模様を印刷し判別用対象物PAを得た。この判別用対象物PAを紫外線ランプと紫外線センサーおよび赤外線ランプと赤外線センサーを設置した判別機を通過させたところ、インキ様組成物LAが塗布された模様の部分では335nmの反射強度と380nmの反射強度比は3対1であった。また820nmの反射強度と902nmの反射強度の比は1対4であった。この強度比を標準として、判別機の実偽判別回路で判別し、真偽判別を行う偽造防止用判別物であり、真偽判別方法となる。

【0049】[実施例2](酸化チタン粒子への被膜形成)

(第1層シリカ膜の製膜)

(1)緩衝液の調整

1リットルの水に対し、0.4molの塩化カリウム試薬と0.4molのほう酸を溶解し、緩衝溶液1とした。1リットルの水に対し、0.4molの水酸化ナトリウムを溶解し、緩衝溶液2とした。上記緩衝溶液1を250mlと上記緩衝溶液2を115mlとを前記容積比で混合均一化したものを、緩衝溶液3とした。この緩衝溶液3中に酸化チタン(平均粒径0.2μm)10gを基体粒子として入れ、分散液とした。この分散液を入れた容器を、水を張った超音波洗浄機((株)井内盛栄堂製、US-6型)の水槽に入れ、26kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた139mlのケイ酸ナトリウム水溶液(SiO₂濃度:10wt%)を40ml/分で添加し、徐々に反応分解させ、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で30分間熱処理(焼成)して、シリカ被覆酸化チタン粒子B₁を得た。

【0050】(第1層の厚膜化)1層目被覆膜と同様の製膜を、さらにを行い、シリカ被覆酸化チタン粒子Bを得た。このシリカ被覆酸化チタン粒子Bは、400nmで反射ピークを有し、330nmで吸収ボトム及び910nmで透過ボトムが現れた。しかしこの粉体の色は白色

であった。

【0051】〔実施例3〕（酸化チタン粒子への被膜形成）

（第1層シリカ膜の製膜）実施例2と同様の緩衝溶液3中に酸化チタン（平均粒径0.2 μm ）10gを基体粒子として入れ、分散液とした。この分散液を入れた容器を、水を張った超音波洗浄機（（株）井内盛栄堂製、US-6型）の水槽に入れ、26kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに、撈拌しながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた139mlのケイ酸ナトリウム水溶液（SiO₂濃度：10wt%）を40ml/分で添加し、徐々に反応分解させ、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で30分間熱処理（焼成）して、シリカ被覆酸化チタン粒子C₁を得た。

【0052】（第2層目チタニア膜の製膜）

（1）緩衝溶液の調整

1リットルの脱イオン水に対し、0.3Mの酢酸、0.9Mの酢酸ナトリウムを溶解し、緩衝溶液4とした。

（2）硫酸チタン水溶液の調整

TiO₂濃度が10wt%になるように硫酸チタンを水に添加し、濃度調整し、硫酸チタン水溶液とした。

（3）チタニア製膜

5.5gの上記粉体C₁に対し、250mlの緩衝溶液4（pH：4.1）を用意し、その緩衝溶液4中にC₁を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を60～65℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液87mlを1.5ml/分で滴下し、膜を徐々に析出させた。製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、表面が平滑な酸化チタン/酸化ケイ素被覆酸化チタン粒子C₂を得た。この2層膜被覆チタン粒子C₂は、420nmで反射ピークを有し、320nm及び920nmで透過ボトムが現れた。しかしこの粉体の色は青色を帯びた白色であった。

【0053】〔実施例4〕（ガラスビーズへの被膜形成）

（第1層目チタニア膜の製膜）5.5gのガラスビーズ（平均粒径0.9 μm ）に対し、実施例3と同様の緩衝溶液4（pH：4.1）を250ml用意し、その緩衝

溶液4中にガラスビーズを入れ、分散液とした。この分散液を入れた容器を、水を張った超音波洗浄機（（株）井内盛栄堂製、US-6型）の水槽に入れ、26kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、十分に分散した。その後、液の温度を60～65℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた実施例3と同様の硫酸チタン水溶液87mlを1.5ml/分で滴下し、膜を徐々に析出させた。製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、表面が平滑なチタニア被覆ガラスビーズD₁を得た。この膜被覆ガラスビーズD₁は、420nmで反射ピークを有し、320nm及び920nmで吸収ボトムが現れた。しかしこの粉体の色は青色を帯びた白色であった。

【0054】（第2層シリカ膜の製膜）

（1）緩衝液の調整

実施例2と同様に、1リットルの水に対し、0.4molの塩化カリウム試薬と0.5molのほう酸を溶解し、緩衝溶液5とした。1リットルの水に対し、0.5molの水酸化ナトリウムを溶解し、緩衝溶液6とした。上記緩衝溶液5を250mlと上記緩衝溶液6を120mlとを前記容積比で混合均一化したものを、緩衝溶液7とした。この緩衝溶液7中に10gの膜被覆ガラスビーズD₁を基体粒子として入れ、分散液とした。この分散液を入れた容器を、水を張った超音波洗浄機（（株）井内盛栄堂製、US-6型）の水槽に入れ、26kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた155mlのケイ酸ナトリウム水溶液（SiO₂濃度：10wt%）を40ml/分で添加し、徐々に反応分解させ、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で30分間熱処理（焼成）して、酸化チタン/酸化ケイ素被覆ガラスビーズD₂を得た。

【0055】（第3層チタニア膜の製膜）25gの上記粉体D₂に対し、5210gの前記緩衝溶液1と純水5210mlを用意し、その混合液中に上記粉体D₂を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波分散しながら、十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2110mlの硫酸チタニル水溶液（TiO₂濃度15wt%に変更）を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さ

らに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、酸化チタン／酸化ケイ素被覆ガラスピースDを得た。この3層膜被覆ガラスピースDには、718nmに反射率99%の反射ピークと350nmに吸収ピーク、990nmに透過率65%の透過ピークが現れた。

【0056】〔実施例5〕（ガラスピースへの被膜形成）

（第1層目チタニア膜の製膜）

（1）コバルトコロイドの調整

0.02molの CoCl_2 （無水塩）を1000mlの純水に溶解し、溶解後、攪拌機で攪拌しながら0.02Mのアンモニア水200mlを投入し、コロイド化し、コバルトスラリーCSとした。

（2）チタニア製膜

図2の①の破線に示すような分光光度特性を有するガラスピース（平均粒径0.9 μm ）の5.5gに対し、実施例4と同様の緩衝溶液4（pH:4.1）を250ml用意し、その緩衝溶液4中に、0.02mol／リットルのコバルトコロイドスラリーCSを5g添加し、分散液とした。この分散液を入れた容器を、水を張った超音波洗浄機（（株）井内盛栄堂製、US-6型）の水槽に入れ、26kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら十分に分散した。その後、液の温度を60～65℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた硫酸チタン水溶液87mlを1.5ml／分で滴下し、膜を徐々に析出させた。製膜反応終了後、純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理を行い、チタニア被覆ガラスピースE₁を得た。この膜被覆ガラスピースE₁の分光光度特性は、図2の②の破線に示すように、410nmに反射率60%の反射ピークを有し、320nmで吸収ボトムが現れた。しかしこの粉体の色は青色を帯びた灰色であった。

【0057】（第2層シリカ膜の製膜）前記実施例4と同様の緩衝溶液7中に、膜被覆ガラスピースE₁を10g添加し、分散液とした。この分散液を入れた容器を、水を張った超音波洗浄機（（株）井内盛栄堂製、US-6型）の水槽に入れ、26kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら、さらに分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた155mlのケイ酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 濃度：10wt%）を40ml／分で添加し、徐々に反応分解させ、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さら

に2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥した後、窒素雰囲気中で500℃で30分間加熱処理（焼成）して、酸化チタン／酸化ケイ素被覆ガラスピースE₂を得た

【0058】（第3層チタニア膜の製膜）25gの上記粉体E₂に対し、5210gの前記実施例2と同様の緩衝溶液1を5210gと純水5210mlを用意し、その混合液中に上記粉体E₂を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた2110mlの硫酸チタン水溶液（ TiO_2 濃度15wt%に変更）を1.25ml／分の一定速度で徐々に滴下し、滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、酸化チタン／酸化ケイ素被覆ガラスピースE₃を得た。

【0059】（第4層チタニア膜の製膜）30gの上記粉体E₃に対し、実施例4と同様の緩衝溶液5を3751mlと純水を313mlとを用意し、その混合液中に粉体E₃を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50～55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、1563mlの硫酸チタン水溶液（ TiO_2 、15wt%）を1.25ml／分の一定速度で徐々に滴下し、3時間反応を行い、未反応分を徐々に固相微粒子として析出させ、その微粒子を膜の中に取り込んだ。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理（焼成）を行い、酸化チタン／酸化ケイ素被覆ガラスピース粉Eを得た。この4層膜被覆粉体Eは明るい白色であり、その分光光度特性は、図2の③の実線に示すように、421～800nmの全領域において約95%と同等の最大反射率と、350nmに吸収ピーク、993nmに反射率43%の透過ピークを有していた。前記実施例4と5を比較したところ、実施例5のように、第1層に着色物質であるコバルトを入れた方が、反射ピークと吸収ボトムの差が大きくなった。

【0060】〔実施例6〕（片状アルミニウム粉を用いた着色粉体）

（第1層シリカ膜の製膜）20gの片状アルミニウム（平均粒径10 μm ）を、あらかじめ158.6gのエ

タノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₁を得た。

【0061】(第2層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で20gの上記酸化ケイ素被覆粉体F₁に対し、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.9gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₂を得た。この酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₂は550nmに分光反射曲線の反射ピークと357nm及び850nmに吸収ピークを有し、緑色であった。

【0062】(第3層シリカ膜の製膜)20gの酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₂に対し、あらかじめ156.8gのエタノールに3.0gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた3.0gのアンモニア水(29%)および4.0gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、1時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、更に窒素雰囲気中で500℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₃を得た。

【0063】(第4層チタニア膜の製膜)20gの上記粉体F₃に対し、前記実施例4と同様の緩衝溶液4を5210gと純水を5210mlとを用意し、その混合液中に粉体F₃を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を60~65℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、2110mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15w%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下した。滴下終了後、さらに3時間反応を行い、未反応分を徐々に析出させた。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₄を得た。この4層膜被覆粉体F₄は帯黄白色であり、607

nmに最大反射ピークを有していた。

【0064】(第5層シリカ膜の製膜)30gの酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₄に対し、あらかじめ準備しておいた前記実施例2と同様の緩衝溶液3(pH:約9.0)を3751gと純水を313mlとを入れ、28kHz、600Wの超音波浴槽中で超音波をかけながら分散させた。これに、同じくあらかじめ用意しておいた1563mlのケイ酸ナトリウム水溶液(SiO₂濃度:10wt%)を2.67ml/分で徐々に添加し、表面にシリカ膜を析出させた。ケイ酸ナトリウム水溶液添加終了後、さらに2時間反応させ、未反応原料をすべて反応させた。製膜反応終了後、シリカ製膜粉を含むスラリーを十分な水でデカンテーションを繰り返し、洗浄した。洗浄後、シリカ製膜粉をバットに入れ、沈降分離し、上液を捨てた後、乾燥機で空気中で150℃、8時間乾燥し、酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₅を得た。

【0065】(第6層チタニア膜の製膜)20gの上記粉体F₅に対し、前記実施例4と同様の緩衝溶液4を3751mlと313mlの純水を用意し、その混合液中に粉体F₅を、上記シリカ製膜時と同様に、超音波浴槽中で十分に分散した。その後、液の温度を50~55℃に保ちながら、あらかじめ用意しておいた、1563mlの硫酸チタニル水溶液(TiO₂、15w%)を1.25ml/分の一定速度で徐々に滴下し、添加後3時間反応を行った。製膜反応終了後、十分な純水でデカンテーションを繰り返し、未反応分と過剰硫酸および反応により形成された硫酸を除き、固液分離を行い、真空乾燥機で乾燥後、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、回転式チューブ炉で、650℃で30分間加熱処理(焼成)を行い、酸化チタン/酸化ケイ素被覆アルミニウム粉F₆を得た。この6層膜被覆粉体F₆は淡赤白色であり、718nmに最大反射ピークを有していた。

【0066】〔実施例7〕(半透明層を含む粉体)

(第1層シリカ膜の製膜)30gの板状鉄粉(平均粒径30μm)を、あらかじめ158.6gのエタノールに22.8gのシリコンエトキシドを溶解した溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8gのアンモニア水(29%)および30.4gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、シリカ被覆鉄粉G₁を得た。

【0067】(第2層チタニア膜の製膜)セパラブルフラスコ中で30gの上記シリカ被覆粉体G₁を、あらかじめ198.3gのエタノールに17.9gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4gの純水を47.

21

9 gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、酸化チタン／酸化ケイ素被覆鉄粉G₂を得た。この酸化チタン膜の平均膜厚は93 nmであり、粉体G₂は750 nmに分光反射曲線のピーク波長を有し、淡赤色であった。

【0068】(第3層シリカ膜の製膜) 20 gの上記粉体G₂(平均粒径2 μm)を、あらかじめ158.6 gのエタノールに22.8 gのシリコンエトキシドを溶解し、た溶液中で分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた22.8 gのアンモニア水(29%)および30.4 gの脱イオン水の混合溶液を添加した。添加後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて、窒素雰囲気中で800℃で30分間熱処理(焼成)を施し、冷却し、シリカ被覆鉄粉G₃を得た。

【0069】(第4層チタニア膜の製膜) セパラブルガラス中で、20 gの上記シリカ被覆粉体G₃を、あらかじめ198.3 gのエタノールに17.9 gのチタンイソプロポキシドを加えた液中に分散した後、攪拌しながら、あらかじめ用意しておいた30.4 gの純水を47.

表1

膜名	膜厚 (nm)	ピーク位置 (nm)
酸化ケイ素	115	—
酸化チタン	86	708
酸化ケイ素	132	—
酸化チタン	29	734
四三酸化鉄	72	807

【0072】

【発明の効果】本発明の粉体は、紫外線または赤外線領域に反射ピークもしくは透過吸収ボトムを有する分光光度特性を有することにより、カラーインキ、インク、プラスチック・紙用カラーフィラー、カラートナー、インクジェットプリンター用カラーインク、偽造防止用インキ、インク、トナー等であって、印刷物、複写物、塗布物、内填物(フィラー)、とくに有価証券類、カード、身分証明書、本人証明用、公文書等の偽造防止が必要な偽造防止対象物に用いる色材組成物に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】白色の粉体を得るための第1の方法における、

22

9 gのエタノールに混合した溶液を1時間かけて、滴下した。滴下後、5時間、常温で反応させた。反応後、十分なエタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で110℃、3時間乾燥し、酸化チタン／酸化ケイ素被覆鉄粉G₄を得た。

【0070】(第5層四三酸化鉄層製膜) ウォーターバス中に容器に入れた前記実施例2と同様の弱アルカリ性緩衝溶液3の2000 mlを90℃に保持し、これに酸化チタン／酸化ケイ素被覆鉄粉G₄を20 g加え、十分に攪拌分散させた。この溶液を攪拌しながら、硫酸第一鉄(4水塩)0.1 M-130 mlと硫酸第二鉄0.2 M-130 ml酸性混合溶液を3 ml/分で滴下した。滴下後、攪拌を続けながら2時間反応させた。製膜反応終了後、十分な純水を用いて、傾斜洗浄にて電解質を除去した。粉体を固液分離後、110℃で8時間乾燥し、乾燥終了後、窒素雰囲気中の回転式チューブ炉で650℃で30分間熱処理し酸化チタン／酸化ケイ素／マグネタイト被覆鉄粉G₅が得られた。この粉体G₅の色は鮮明な赤色であり、807 nmに分光反射曲線のピークを有し、60度から見た色は黄色であった。粉体G₅の各被覆膜の膜厚と分光光度特性のピーク位置を下記の表1に示す。

【0071】

基体粒子と膜被覆粉体の分光光度特性を示すグラフである。

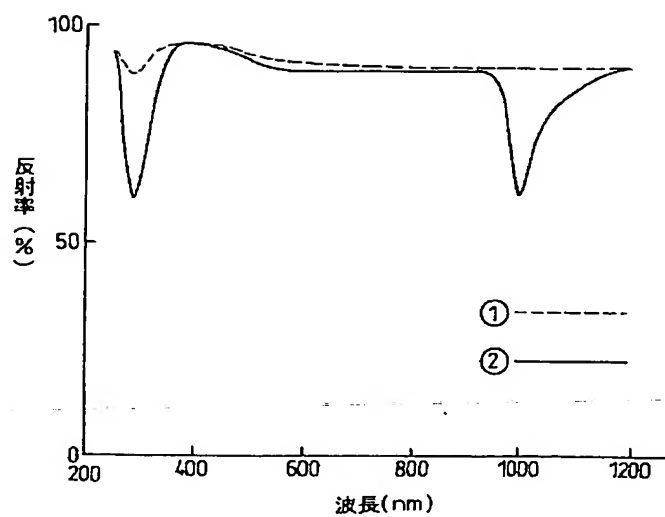
【図2】白色の粉体を得るための第2の方法および実施例5における、基体粒子と、着色膜(第1層膜)被覆粉体と、最終膜(第4層膜)被覆粉体の分光光度特性を示すグラフである。

【図3】実施例1で得られた粉体Aの分光光度特性を示すグラフである。

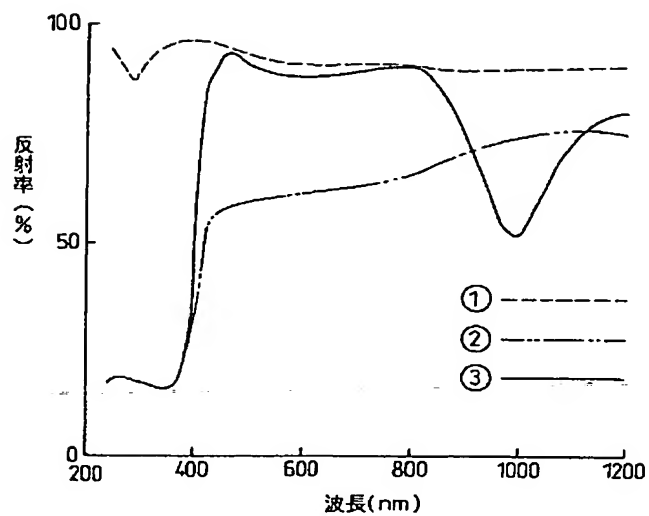
【図4】白色に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の分光光度特性を示すグラフである。

【図5】単色に着色した粉体の多層膜を構成する各単位被膜の分光光度特性を示すグラフである

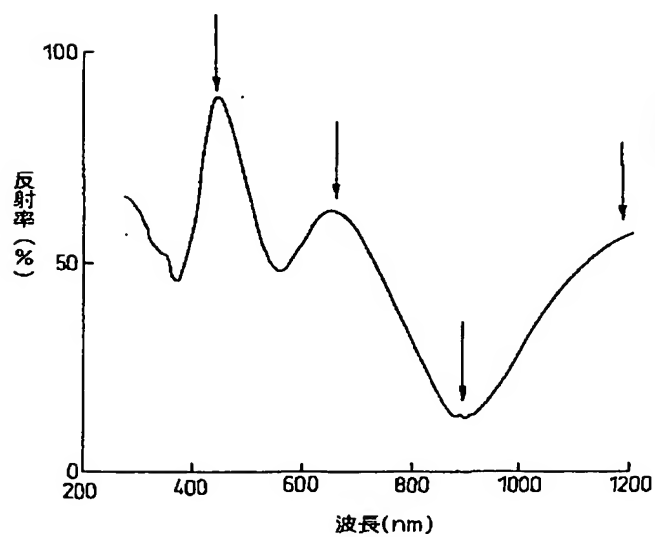
【図1】



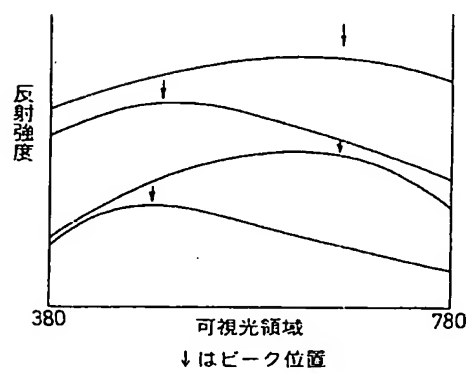
【図2】



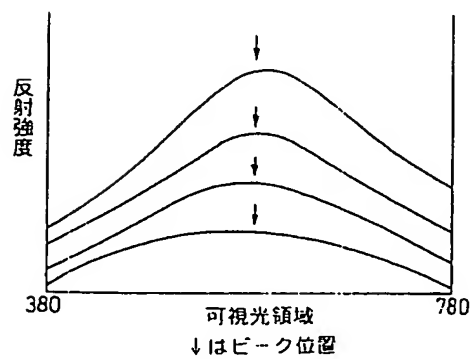
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 2 D 15/10	5 3 1	C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 7
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 29/00	Z 4 J 0 3 9
G 0 3 G 9/083		G 0 3 G 9/08	3 0 1
9/09			3 6 1

(72) 発明者	伊藤 貴裕	F ターム(参考)	2C005 HA04 HB01 HB09 HB10 JB12
	東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日		JB13 JB23
	鉄鉾業株式会社内		2C061 AQ05 AQ06 AR01 CL10
(72) 発明者	岸本 章		2H005 AA03 AA21 CA22 CB07 CB13
	東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日		DA04
	鉄鉾業株式会社内		2H086 BA55 BA59
(72) 発明者	星野 希宜		2H113 AA03 BB02 BB07 BB22 BC04
	東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日		BC09 BC10 CA39 DA43 DA53
	鉄鉾業株式会社内		DA54 DA56 DA57 DA62 DA68
(72) 発明者	小倉 慎一		EA01 FA43 FA44
	東京都西多摩郡日の出町平井8番地1 日		4J037 AA04 AA05 AA06 AA08 AA10
	鉄鉾業株式会社内		AA15 AA18 AA19 AA22 AA25
(72) 発明者	中塚 勝人		CA03 CA09 CA11 CA12 CA18
	宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5の		CA24 CC02 CC11 CC12 CC13
	1403号		CC16 CC22 CC23 CC24 CC26
			CC27 CC28 DD11 DD12 EE04
			EE18 EE23 EE44 FF02 FF04
			FF11 FF22 FF30
			4J039 AD09 BA06 BA07 BA09 BA10
			BA13 BA17 BA21 BA30 BA32
			BA35 BA36 BA37 BA38 CA08
			FA02 GA13 GA24